

## PATENT ABSTRACT OF KOREA

(11)Publication No. : 1998-0073605

(43)Date of publication of application: 1998. 11. 05.

(21)Application No. : 1997-0008964

(22)Date of filing : 1997. 3. 17.

(54) Title: PREPARATION METHOD OF CATALYST FOR OXIDIZING ACROLEIN

(57) Abstract

PURPOSE: The catalyst preparation method for oxidation of acrolein is disclosed. According to this preparation method, the metal oxide catalyst containing metal elements such as molybdenum (Mo), tungsten (W), vanadium (V) oxides are produced by saving energy and time consumed for catalyst preparation, which is only required a minimized amount of water. And then, the solution mixed with the respective ingredient species does not get to change of its property and the distinguished catalyst is prepared.

CONSTITUTION: The catalyst, represented as  $\text{MoaWbVcAdBeOx}$ , where A is at least one element selected from iron, copper, bismuth, chrome, tin, stibium, nickel, cobalt, manganese, cerium and thallium, B is at least one element selected from alkali metal or alkali earth metal, and O is oxygen and a, b, c, d, e, and x represent the atomic ratio of respective components, in case a is 10, b is 1.5 to 4, c is 1 to 5, d is 1 to 4, e is 0 to 2, and x is dependent on other element oxidation. The catalyst is prepared by the following procedure. The mixing step with solutions of respective ingredient, whose salts are ammonium molybdenum, ammonium meta vanadium and ammonium para tungsten, and after drying of the solution or impregnation on support, the final catalyst is produced. The one salt is firstly solved in distilled water at 90 deg.C and then the solution cools to 60-80 deg.C. The rest salts are added to the solution to produce the mixed solution. The weight ratio of the respective metal species to water is beneficial from 1 to 0.8 or 5.

공고특허10-0204728

**(19)대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
B01J 23/16

(45) 공고일자 1999년06월15일  
(11) 공고번호 10-0204728  
(24) 등록일자 1999년03월30일

(21) 출원번호	10-1997-0008964	(65) 공개번호	특1998-0073605
(22) 출원일자	1997년03월17일	(43) 공개일자	1998년11월05일
(73) 특허권자	주식회사엘지화학 성재갑 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지		
(72) 발명자	이원호 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지아파트 6-406 강경화 대전광역시 유성구 도룡동 386-1 엘지화학기숙사 108호		
(74) 대리인	이남경 오규환		

**심사관 : 이태영**

**(54) 아크롤레인 산화용 촉매의 제조 방법**

**요약**

본 발명은 하기 일반식 (1)에 표시된 각 금속성분의 염 수용액을 혼합하여 현탁액을 제조하고, 이 현탁액과 담체를 혼합한 다음 건조시키거나 이 현탁액을 건조시킨 후 분말화하고 이를 담체에 피복시켜 제조되는, 아크롤레인의 산화에 의해 아크릴산을 제조하는데 사용되는 하기 일반식 (1)에 표시된 촉매성분을 가지는 담체상 촉매의 제조 방법에 있어서, 올리브덴산암모늄, 메타바나덴산암모늄 및 파라텡스텐산암모늄을 90℃이상의 물에 용해시킨 후 이 수용액의 온도를 60-80℃로 떨어뜨린 다음 금속 A의 염 및 금속 B의 염 또는 이들 금속염의 수용액을 투입하여 촉매 현탁액을 제조하고, 이 때 하기 일반식 (1)에 표시된 총 금속성분의 염의 총 중량에 대하여 물의 총 중량이 1 대 0.8 내지 5의 비율인 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술**

본 발명은 올리브덴, 바나듐 및 텡스텐을 필수성분으로 함유하는, 아크롤레인을 분자상 산소와 반응시켜 아크릴산을 제조하는데 적합한 고효성의 담체상 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

많은 문헌에 촉매 존재하에 아크롤레인의 기상 산화반응에 의해 아크릴산을 고수율로 제조하는 방법에 대해 많은 제안이 있어왔다. 이러한 제안은 주로 촉매의 성분 및 조성비의 선택에 관한 것이다. 이들 제안에서는 바람직한 촉매의 성분 및 조성비를 얻기 위해 성분 금속염의 수용액들로부터 촉매물질의 현탁액을 먼저 제조하고, 이 현탁액을 이용하여 궁극적으로 상업용 반응기에 충전하여 사용할 수 있는 형태의 촉매를 형성하는 방법에 대해서 명시하고 있다.

예를 들어, 일본특개 소49-117418호, 소58-166939호, 평1-63543호, 유럽특허 공개 제293,859/1988호에는 촉매 성분의 금속염 수용액들을 혼합하여 공침시킴으로써 촉매물질의 현탁액을 제조한 후, 표면적이 작고 공극률이 큰 구형 또는 실린더형 또는 중공 실린더형의 실리콘 카바이드, 실리카, 실리카-알루미나 등의 불활성 담체를 투입하여 가열하에 함께 교반하면서 물을 증발시켜 담체상 촉매를 제조하는 방법이 제시되고 있다.

또한 일본특개 소57-4358608호, 미국특허공개 제4,157,987/1976호, 4,259,211/1981호, 4,892,856/1990호에서와 같이 한국특허공개 제7409/1993호에서는 촉매물질의 현탁액을 가열하에 교반하여 물을 증발시킴으로써 무수 고형물을 얻고 이것을 분쇄하여 일정한 크기의 촉매 분말을 먼저 수득한 후 회전식 당 피복기나 원심유동 피복기 등을 각각 이용하여 알룬둠과 같은 불활성 담체에 일정한 양의 촉매분말을 피복하는 방법이 기술되어 있다.

상기 제안들에서 사용하는 불활성 담체는 반응기 단위 부피당 차지하는 촉매의 양을 감소시키는 역할을 하여 과도한 산화반응이 일어나는 것을 막으며 산화반응시 발생하는 반응열을 흡수하는 역할을 한다.

그러나 한국특허 공개 제7409/1993호 및 미국특허공개 제4,892,856/1990호에서는 동일한 촉매 성분과 조성비로 제조한 촉매 현탁액으로부터 수득한 촉매 분말을 사용하여도 상업용 반응기에 적용할 수 있는 일정한 크기의 촉매로 형성하는 방법에 따라 최종적인 촉매의 물성, 예를 들어 비표면적, 공극 부피, 공극직경 분포 등이 달라지며 이로 인하여 촉매의 성능인 아크롤레인 전환율 및 아크릴산의 수율에서 많은 차이를 보였다. 또한 촉매 형성 방법에 따른 촉매 성능의 변화 정도나 촉매 제조의 재현성의 결여에서 기인하는 성능의 변화 정도는 촉매 성분 및 조성비의 변화에서 오는 성능의 차이를 능가하기도하여 촉매 성분 및 조성비 뿐 아니라 최종 촉매 형태로 형성되는 과정이 촉매의 성능을 결정짓는데 중요함을 나타내고 있다.

본 발명자는 동일한 촉매 성분과 조성비로 이루어진 촉매 현탁액이라 할지라도 촉매 현탁액의 제조 방법이나 촉매 현탁액으로부터 촉매 분말을 수득하는 과정에 따라 촉매분말의 물성 및 촉매적 성능이 변하여 이 촉매 분말을 이용하여 형성한 촉매의 최종적인 물성 및 성능에도 영향을 미친다고 생각해 왔다. 그러나 지금까지의 문헌에서는 이러한 영향에 대해서는 만족할 만한 연구가 되어 있지 않았다.

따라서 본 발명자는 촉매 현탁액 제조에 관한 면밀한 연구를 수행한 결과, 촉매 현탁액으로부터 촉매 분말을 수득하거나 촉매 현탁액에 담체를 투입하여 담체상 촉매를 얻기 위해서 촉매 현탁액을 높은 온도에서 장시간 가열하여 건조시킬 때, 촉매 현탁액의 성질이 변하고 수득되는 촉매 분말이나 담체상 촉매의 활성이 저하됨을 알게 되었다. 지금까지 제안된 방법들에서 촉매염을 용해시키기 위해서 사용되는 물의 중량이 투입되는 촉매 염의 총 중량에 비해 5 내지 10배로서 과다하게 사용되었기 때문에 이러한 문제를 피할 수 없었다. 이는 촉매 현탁액 제조시 촉매염 용해에 통상적으로 사용하는 물의 온도에서 메타바나덴산암모늄염, 파라텡스텐산 암모늄과 같은 특정 금속염의 용해도가 낮기 때문이다. 일반적으로, 용해도를 높이기 위해서는 용매(본 발명의 경우는 물)의 온도를 높이면 된다. 그러나, 높은 온도에서 촉매물질의 현탁액을 만드는 경우 촉매 성능이 저하될 수 있다.

촉매 현탁액 제조 과정에서 사용된 상기의물은 촉매 분말을 수득하기 위해서 모두 제거되어야 하므로, 물의 사용량이 많을수록 비열이 높은 물을 제거하기 위해서 필요한 에너지와 시간이 더 많으며, 촉매 현탁액의 변질 가능성이 그만큼 더 커진다. 또한 불활성 담체를 현탁액에 투입하여 담체상 촉매를 제조할 경우에는 담체 내부의 기공에 침투한 촉매 현탁액중의 물이 건조되는 데 더 많은 시간이 소요된다. 따라서 촉매 현탁액의 건조 과정, 즉 현탁액의 가열온도, 가열시간에 따라서 수득되는 촉매 분말이나 담체상 촉매의 성능에 재현성이 떨어진다. 그러나 본 발명자는 몰리브덴산 암모늄, 메타바나덴산 암모늄, 파라텡스텐산 암모늄이 동시에 존재할 때 각각의 용해도보다 높은 농축된 혼합 수용액 상태로 존재할 수 있음을 알아내어, 상기 세가지 염을 90℃이상의 물에 용해시켜 혼합수용액을 만든 후 온도를 60-80℃로 낮추어 나머지 염 또는 염의 수용액을 투입하여 촉매물질의 현탁액을 만듦으로써 높은 온도에서의 현탁액 제조시 발생할 수 있는 촉매의 성능 저하없이 사용하는 물의 양만을 통상의 제조 방법에 비해서 대폭 줄일 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

### **발명이 이루고자하는 기술적 과제**

따라서 본 발명은 촉매 현탁액 제조시 사용되는 물의 양을 최소화함으로써 높은 비열의 물을 증발시키는데 사용되는 시간과 에너지를 줄이면서 촉매 현탁액 변질을 최소화하여 우수한 성능이 촉매 분말을 제조하거나 담체상 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### **발명의 구성 및 작용**

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 하기 일반식(1)에 표시된 각 금속성분의 염 수용액을 혼합하여 현탁액을 제조하고, 이 현탁액과 담체를 혼합한 다음 건조시키거나 이 현탁액을 분말로 건조시킨 후 분말화하고 이를

담체에 피복시켜 제조되는, 아크롤레인의 산화에 의해 아크릴산을 제조하는데 사용되는 하기 일반식(1)에 표시된 촉매성분을 가지는 담체상 촉매의 제조 방법에 있어서, 몰리브덴산암모늄, 메타바나덴산암모늄 및 파라텡스텐산암모늄을 90℃이상의 물에 용해시킨 후 이 수용액의 온도를 60-80℃로 떨어뜨린 다음 금속 A의 염 및 금속 B의 염 또는 이들 금속염의 수용액을 투입하여 촉매 현탁액을 제조하고, 이 때 하기 일반식(1)에 표시된 총 금속성분의 염의 총 중량에 대하여 물의 총 중량이 1 대 0.8 내지 5의 비율 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

### [화학식1]

상기식에서 Mo는 몰리브덴, W는 텅스텐, V는 바나듐, A는 철, 구리, 비스무트, 크롬, 주석, 안티몬, 니켈, 코발트, 망간, 세륨 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소, B는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소, O는 산소를 나타내고; a, b, c, d, e 및 x는 각각 Mo, W, V, W, A, B 및 O의 원자 비율을 나타내며, a=10 일 때 b=1.5 내지 4, c=1 내지 5, d=1 내지 4, e=0 내지 2, x는 다른 원소의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.

이하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

촉매물질의 현탁액을 제조함에 있어서 몰리브덴산 암모늄, 메타바나덴산 암모늄, 파라텡스텐산 암모늄을 90℃이상, 바람직하게는 끓는 상태의 물에 용해시킨 후 온도를 60-80℃로 떨어뜨린 다음 나머지 금속염 또는 금속염의 수용액을 투입함으로써 촉매 현탁액을 제조한다. 이 때 투입된 금속염 총 중량 대비 물의 중량은 1 : 0.8, 바람직하게는 1 : 1-2이내이다. 이 현탁액을 가열하여 얻은 무수 고형물을 분쇄하여 수득한 촉매 분말의 성능은, 과량의 물을 사용하여 제조한 촉매 현탁액을 동일한 온도에서 장시간 가열하여 수득한 촉매 분말의 성능보다 우수하였다. 따라서 알룬돔과 같은 불활성 담체에 촉매 분말을 피복하여 촉매를 형성할 때, 본 발명의 방법으로 수득된 촉매 분말을 사용하였을 경우에 성능이 더 우수한 것으로 나타났다.

또한 촉매 현탁액과 불활성 담체를 같이 투입하여 교반하면서 물을 증발시켜 담체상의 촉매를 제조하는 방법에 있어서도 본 발명의 방법을 사용하였을 경우, 과량의 물을 사용하여 얻은 담체상 촉매에 비해 제조시간의 단축 뿐 아니라 촉매의 성능이 우수하며 촉매 제조의 재현성도 더 양호한 것으로 나타났다.

본 발명의 촉매물질 현탁액 제조 방법에 사용되는 촉매성분의 금속염은 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐의 경우 특정염에 국한되지 않으며 나머지 성분 역시 질산염, 아세트산염, 탄산염 및 유기산염을 사용할 수 있다. 염화물 및 황산염은 바람직하지 않다.

본 발명의 방법으로 제조된 촉매 존재하에서의 기상 산화반응은 특별한 제한은 없으며 통상적으로 수행되는 방법에 따라 실시할 수 있다. 예를 들어 1 내지 10부피%의 아크롤레인, 1 내지 15부피%의 분자산소, 5 내지 60부피%의 수증기 및 20 내지 80부피%의 불활성 가스로 이루어진 원료가스(단, 각각의 성분의 합계는 100%이다)를 200 내지 350℃ 범위의 온도에서 대기압 내지 3기압의 압력하에서 공간속도 500-4,000hr

<sup>-1</sup>의 공간속도(STP)로 촉매상에 도입시켜 수행한다. 또한 원료가스로서 프로필렌의 촉매 반응에 의해 수득된 아크롤레인 함유 가스를 직접적으로 사용할 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단 본 발명의 범위가 하기 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

[실시에 1] 증류수 950cc를 가열하여 끓인다. 여기에 파라텡스텐산 암모늄 120g, 몰리브덴산암모늄 405g, 메타바나덴산 암모늄 94g을 차례로 투입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하는 끓는 상태가 유지되게 가열한다. 이어서 물 50cc에 용해시킨 질산구리 111g, 질산 스트론튬 39g의 수용액을 상기의 세암모늄염 혼합 수용액에 혼합시킨다. 이 때 투입된 물과 금속염의 중량비는 약 1.3 : 1이다. 이 현탁액을 70℃에서 교반하여 가열하면서 물을 증발시켜 무수 고형물을 얻고 120℃에서 건조시킨 후 일부를 분쇄하여 80-120 메시의 입자 크기의 촉매 분말을 얻는다. 구경이 3/16인치인 알룬돔에 물을 바인더로 사용하여 상기의 촉매 분말을 피복시킨 후 120℃에서 건조시킨 다음, 400℃에서 공기 유통하에 5시간 소정하여 촉매를 제조하였다. 이 때 소성 후의 촉매 분말은 30중량% 였다. 생성된 촉매 성분중 산소를 제외한 원소의 조성비율은 Mo

$_{10}W_2V_{3.5}Cu_2Sr_{0.8}$  이었다.

[비교예 1] 80℃로 가열한 증류수 4300cc에 파라텡스텐산 암모늄 120g, 몰리브덴산 암모늄 450g, 메타바나덴산 암모늄 94g을 차례로 투입한 후 완전히 용해될 때까지 교반한다. 이어서 물 300cc에 용해시킨 질산 구리 111g, 질산스트론튬 39g의 수용액을 상기의 세 암모늄염 혼합 수용액에 혼합시킨다. 이 때 투입된 물과 금속염의 중량

비는 약 6 : 1이다. 이 현탁액을 80 내지 85℃에서 교반하에 가열하면서 물을 증발시켜 무수 고형물을 얻고 120℃에서 건조시킨 후 일부를 분쇄하여 80-120 메쉬의 입자 크기의 촉매 분말을 얻는다. 구경이 3/16 인치 알룬돔에 물을 바인더로 사용하여 상기의 촉매 분말을 피복시킨 후 120℃에서 건조시킨 다음 400℃에서 공기 유통하에 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때 소성후의 촉매 분말은 30중량%이었다. 생성된 촉매 산화물중 산소를 제외한 원소의 조성비율은 Mo

$10W_2V_{3.5}Cu_2Sr_{0.8}$  이다.

[비교예 2]상기 비교예 1과 동일한 방법으로 촉매 현탁액을 제조한 후 90℃ 내지 95℃에서 촉매 현탁액을 교반 가열하여 물을 증발시켜 무수 고형물을 얻고 120℃에서 건조시킨 후 일부를 분쇄하여 80-120 메쉬의 입자크기의 촉매 분말을 얻는다. 구경이 3/16 인치인 알룬돔에 물을 바인더로 사용하여 상기의 촉매 분말을 피복시킨 후 120℃에서 건조시킨 다음 400℃에서 공기 유통하에 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다. 이 때 소성후의 촉매 분말은 25중량%였다. 생성된 촉매 산화물중 산소를 제외한 원소의 조성 비율은 Mo

$10W_2V_{3.5}Cu_2Sr_{0.8}$  이다.

[실시에 2]증류수 1100cc를 교반하면서 가열하여 끓인다. 여기에 파라텡스텐산 암모늄 120g, 몰리브덴산암모늄 405g, 메타바나덴산 암모늄 94g을 차례로 투입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하면서 끓는 상태가 유지되게 가열한다. 이어서 물 75cc에 용해한 질산 구리 100g, 질산 철 18.6g, 질산스트론튬 24.4g, 질산칼륨 1.2g의 수용액을 상기의 세 암모늄염 혼합 수용액에 혼합시킨다. 이 때 투입된 물과 금속염의 중량비는 1.5 : 1이다. 이 현탁액의 일부를 70 내지 75℃로 유지되는 증발기에서 충전시키고 미리 70 내지 75℃에서 가열한 직경이 5mm인 Norton사의 SA 5218 실리카-알파 알루미나 담체 입자 1000cc를 첨가한다. 이 혼합물을 70 내지 75℃로 유지하며 교반하면서 물을 증발시켜 무수 고형물을 만든 다음 400℃에서 5시간 동안 연소시켜 촉매를 제조한다. 이 때 활성 촉매 성분은 담체상 촉매의 총 무게의 30%를 차지하였다.

[비교예 3]증류수 3600cc를 가열하여 끓인다. 여기에 파라텡스텐산 암모늄 120g, 몰리브덴산 암모늄 405g, 메타바나덴산 암모늄 94g을 차례로 투입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하면서 끓는 상태가 유지되게 가열한다. 이어서 물 250cc에 용해한 질산 구리 100g, 질산 철 18.6g, 질산 스트론튬 24.4g, 질산 칼륨 1.2g의 수용액을 상기의 세 암모늄염 혼합 수용액에 혼합시킨다. 이 때 투입된 물과 금속염의 중량비는 5 : 1이다. 이 현탁액의 일부를 80 내지 85℃로 유지되는 증발기에 충전시키고 미리 80℃이상으로 가열한 직경이 5mm인 Norton사의 SA 5218 실리카-알파 알루미나 담체 입자 1000cc를 첨가한다. 이 혼합물을 80 내지 85℃로 유지하며 교반하면서 물을 증발시켜 담체상 촉매의 무수 고형물을 만든 다음 400℃에서 5시간 동안 연소시켜 촉매를 제조한다. 이 때 소성후의 활성 촉매 성분은 담체상 촉매의 총 무게의 25%를 차지하였다.

[실시에 3]상기 비교예 3에서와 같이 촉매 현탁액을 만든 다음 90 내지 95℃로 가열하는 증발기에 충전시키고 미리 90 내지 95℃로 가열한 직경이 5mm인 Norton사의 SA 5218 실리카-알파 알루미나 담체 입자 1000cc를 첨가한다. 이 혼합물을 90 내지 95℃로 유지하면서 교반하며 물을 증발시켜 담체상 촉매의 무수 고형물로 만든 다음 400℃에서 5시간 동안 연소시켜 촉매를 제조한다. 이 때 소성후의 활성 촉매 성분은 담체상 촉매의 총 무게의 30%를 차지하였다.

[시험예]촉매의 활성 시험상기 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매에 대한 활성 시험을 아래와 같이 수행한다. 촉매 70g을 각각 독립적으로 온도가 제어되는 길이 15cm의 전기로 3개로 둘러싸인 3/4 인치의 강철제 반응관에 충전하고 아크롤레인 6.5 부피%, 산소 13부피%, 질소 70.5 부피% 및 수증기 10 부피%의 원료 혼합가스를 상압하에 반응기 입구로 연속으로 주입하였고 반응기 온도를 260℃, 공간속도 1500hr

-1의 조건하에서 반응실험을 수행하였고 72시간 반응후의 생성물의 조성을 분석하여 아크롤레인의 전환율 및 단일 유동에서의 아크릴산의 수율을 구하였다(표 1).

본 발명에서 전환율 및 단일 유동에서의 수율은 각각 하기 수식식과 같이 정의된다.

전환율(%)=반응된 아크롤레인의 몰 수/총진된 아크롤레인의 몰 수 × 100  
단일 유동에서의 수율(%)=생성된 아크릴산의 몰 수/총진된 아크릴산의 몰 수 × 100

[#1]

### 발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 제조 방법에서는 촉매 성분의 금속염의 용해시 물을 적게 사용함으로써 제조된 촉매의 활성을 높일 수 있고 제조 재현성도 뛰어나다.

### (57)청구의 범위

#### 청구항1

하기 일반식 (1)에 표시된 각 금속성분의 염으로부터 현탁액을 제조하고, 이 현탁액과 담체를 혼합한 다음 건조시키거나 이 현탁액을 건조시킨 후 분말화하고 이를 담체에 피복시켜 제조되는, 아크롤레인의 산화에 의해 아크릴산을 제조하는데 사용되는 하기 일반식 (1)에 표시된 촉매성분을 가지는 담체상 촉매의 제조 방법에 있어서, 몰리브덴산암모늄, 메타바나덴산암모늄 및 파라텡스텐산암모늄을 90℃ 이상의 물에 용해시킨 후 이 수용액의 온도를 60-80℃로 떨어뜨린 다음 금속 A의 염 및 금속 B의 염 또는 이들 금속염의 수용액을 투입하여 촉매 현탁액을 제조하고, 이 때 하기 일반식 (1)에 표시된 총 금속성분의 염의 총 중량에 대하여 물의 총 중량이 1 대 0.8 내지 5의 비율인 것을 특징으로 하는 방법 :

[화학식 1]

상기식에서 Mo는 몰리브덴, W는 텡스텐, V는 바나듐, A는 철, 구리, 비스무트, 크롬, 주석, 안티몬, 니켈, 코발트, 망간, 세륨 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소, B는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소, O는 산소를 나타내고; a, b, c, d, e 및 x는 각각 Mo, W, V, W, A, B 및 O의 원자를 비율을 나타내며, a=10 일 때 b=1.5 내지 4, c=1 내지 5, d=1 내지 4, e=0 내지 2, x는 다른 원소의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.

#### 청구항2

제1항에 있어서, 총 금속 성분의 염의 총 중량에 대해 물의 총 중량 비율이 1 : 1-2인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항3

제1항 또는 제2항에 있어서, 몰리브덴산암모늄, 메타바나덴산암모늄 및 파라텡스텐산암모늄을 끓는 상태의 물에 용해시키는 것을 특징으로 하는 방법.